

PCT/EP 98/10129  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 00/10129

10/070009



REC'D 24 NOV 2000	
WIPO	PCT

*EJU*

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 51 936.6

**Anmeldetag:** 28. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:** Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich/DE

**Bezeichnung:** Herstellung von Katalysatorschichten auf Membranen  
für Niedertemperatur - Brennstoffzellen

**IPC:** H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Oktober 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

*W. Hebe*

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Herstellung von Katalysatorschichten auf Membranen für  
Niedertemperatur - Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Katalysatorschicht auf einer Membran für Niedertemperatur - Brennstoffzellen.

- 5 Aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 sind Brennstoffzellen bekannt, die eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode aufweisen. In einen an die Kathode angrenzenden Kanal oder Raum wird ein Oxidationsmittel (z. B. Luft) und in  
10 einen an die Anode angrenzenden Kanal oder Raum wird Brennstoff (z. B. Wasserstoff) zugeführt.

- Die Betriebsmittel gelangen zu den Elektroden und reichen sich hier ab. Anschließend treten die abgereicherten Betriebsmittel wieder aus und werden aus der Brennstoffzelle herausgeleitet.  
15

- An der Anode der aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 bekannten Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren eine als Elektrolyt vorgesehene Membran und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. An der  
20 Anode werden Elektronen freigesetzt und so elektrische  
25 Energie erzeugt.

Katalysatorschichten sind bei einer Niedertemperatur -

Brennstoffzelle auf beiden Seiten einer Membran aufgebracht. Die Membran besteht aus Polymermaterial, so z. B. Nafion®. Im allgemeinen ist auf den Schichten, die aus Katalysatormaterial bestehen, jeweils eine poröse Gasdiffusionsschicht aufgebracht. Die Gasdiffusionsschicht dient sowohl der Verteilung der Reaktanden als auch der Stromableitung.

Bei einem Herstellungsverfahren wird die aktive Schicht, also die Katalysatorschicht auf einen Träger aufgebracht. Der Träger wird mit der Membran verpreßt, so daß die aktive Schicht an die Membran grenzt. Anschließend wird der Träger entfernt.

Obwohl mit diesem Verfahren qualitativ hochwertige Katalysatorschichten hergestellt werden können, weist es den Nachteil auf, daß mehrere Verarbeitungsschritte erforderlich sind. Darüber hinaus besteht das Risiko einer unvollständigen Übertragung des Katalysatormaterials auf die Membran, so daß ein gewisser Anteil an Katalysatormaterial nicht genutzt wird.

Um die Zahl der Arbeitsschritte zu minimieren, sollte die Katalysatormischung direkt auf die Membran aufgetragen werden. Es ist daher versucht worden, die aktive Schicht, d. h., die aus Katalysatormaterial bestehende Schicht auf eine Gasdiffusionsschicht aufzusprühen. Als Material werden dabei kohlegeträngerte Edelmetall - Katalysatoren verwendet. Anschließend wird eine Gasdiffusionsschicht auf einer Seite der Membran durch Heißpressen mit dieser verbunden. Die Katalysatorschicht befindet sich dann zwischen der Membran und der Gasdiffusionsschicht.

Zwar werden mit dem vorgenannten Verfahren die Zahl der Herstellungsschritte minimiert. Es erweist sich jedoch als problematisch, daß bei diesem Verfahren ein Lösungsmittel eingesetzt wird. Eine Quellung des Membranmaterials konnte aufgrund des Lösungsmittels nicht vermieden werden. Im allgemeinen verzieht sich dann das Membranmaterial so stark, daß eine Beschichtung nicht mehr möglich ist.

10 Das vorgenannte Problem wird bei dem aus der Druckschrift "M.S.Wilson, S.Gottesfeld, J. Elektrochem. Soc., Vol. 139 (2), L28, 1992 bekannten Verfahren gelöst, indem die Membran durch Unterdruck auf einem Vakuumtisch festgehalten wird, während das Katalysatormaterial mit einer  
15 schrittmotorgesteuerten Sprüheinheit aufgetragen wird. Das Verfahren funktioniert zwar gut, es erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand. Es ist somit vergleichsweise teuer.

20 Aus der Druckschrift DE 197 05 469 C1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem mit Hilfe von Fotolack eine Maske auf ein Substrat aufgebracht wird. Katalysatormaterial, wie z. B. Platin, wird im Anschluß elektrochemisch oder durch Sputtern durch die Maske hindurch auf dem Substrat auf-  
25 tragen. Der Fotolack wird durch Belichtung entfernt. Eine Membran wird mit dem Katalysatormaterial verpreßt, welches sich auf dem Substrat befindet. Schließlich wird das Substrat abgelöst.

30 Auch das vorgenannte Verfahren zur Auftragung von Katalysatormaterial auf eine Membran weist nachteilhaft sehr viele Schritte auf.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem einfach und preiswert das Katalysatormaterial auf eine Membran aufgetragen werden kann.

5 .

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des ersten Anspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10

Anspruchsgemäß wird aus einem unpolaren Lösungsmittel, katalytisch aktivem Material sowie einer Polymerlösung eine Paste hergestellt. Durch Heißpressen wird die aufgetragene Schicht mit der Membran verbunden. Während  
15 dieses Vorgangs entweichen die Lösungsmittel.

Als katalytisch aktives Material wird typischerweise Platin eingesetzt. Nafion® stellt ein Beispiel für ein geeignetes Polymer dar. Als Lösungsmittel kann ein  
20 handelsüblicher Dünnschichtverdünner, so zum Beispiel der Dünnschichtverdünner 8470 der Firma DuPont verwendet werden. Ein solcher Dünnschichtverdünner besteht im wesentlichen aus einem Terpeneol-Isomerengemisch, dem weitere Komponenten zugesetzt sind, um die Benetzung von  
25 Feststoffen zu verbessern.

Erfindungswesentliche Maßnahme ist das Vorsehen eines hydrophoben, also unpolaren Lösungsmittels. Es hat sich nämlich gezeigt, daß polare Lösungsmittel wie zum  
30 Beispiel Wasser für die Quellung der Membran verantwortlich sind. Das Problem bezüglich der Quellung wird also dadurch vermieden, daß hydrophobe Lösungsmittel (unpolare Lösungsmittel) verwendet werden. Durch diese

Maßnahme wird es also möglich, eine Schicht auf die Membran direkt aufzutragen, unter Wärme zu verpressen und so in wenigen Verarbeitungsschritten zum gewünschten Ergebnis zu gelangen.

5

Die Temperatur während eines solchen Arbeitsvorganges beträgt beispielsweise 140°C. Grundsätzlich ist die Temperatur so zu wählen, daß die Lösungsmittel während des Preßvorganges verdampfen, ohne daß im übrigen die Materialien geschädigt werden. Temperaturen um die 140°C erfüllen regelmäßig diese Anforderungen.

10

Das katalytisch aktive Material befindet sich zweckmäßig auf einem Trägermaterial wie zum Beispiel Kohlenstoff. So wird eine große katalytisch aktive Fläche unter minimalem Einsatz von Katalysatormaterial bereitgestellt. Die Kosten für teures katalytisch aktives Material wie zum Beispiel Platin oder Rubidium werden so minimiert.

15

Die Polymere in der Paste dienen zum Verbinden des katalytisch aktiven Materials mit der Polymer-Membran. Idealerweise wird als Polymer in der Paste ein solches eingesetzt, aus dem die Membran besteht. Es ist so im besonderen Maße sichergestellt, daß die gewünschte Bindung des Katalysatormaterials an die Membran zuverlässig erreicht wird.

20

25

Die Paste kann durch eine Dickschicht-Technik, so zum Beispiel durch Schablonendruck, auf die Polymer-Membran aufgetragen werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines Siebdruckverfahrens, da hierdurch präzise dosiert werden kann. Ferner sind die durch Siebdruck hergestellten Schichten besonders homogen.

30

Außerdem werden Materialverluste minimiert.

Bei einem Siebdruckverfahren wird ein von einem Rahmen  
eingerahmtes Sieb auf die Membran aufgelegt. Eine Paste  
5 wird mittels eines Rakels in die Poren des Siebes  
hineingedrückt. Anschließend wird das Sieb entfernt und  
die Paste liegt schichtförmig auf der Membran vor. Die  
Paste wird - wie bereits erwähnt - anschließend unter  
Wärme mit der Membran verpreßt.

10

Es können so beispielsweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$  dicke  
Katalysatorschichten auf der Membran aufgetragen werden.

Vorteilhaft wird die aufgetragene Paste vor dem  
15 Verpressen zunächst bei erhöhten Temperaturen getrocknet.  
Unter erhöhten Temperaturen werden Temperaturen wenig  
oberhalb der Zimmertemperatur verstanden. Diese liegen  
wesentlich unter der Temperatur, bei der die Schicht mit  
der Membran verpreßt wird. 50°C ist eine geeignete  
20 Trocknungstemperatur.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des  
Verfahrens wird neben dem Polymermaterial ein weiterer  
Binder zur Paste hinzugegeben, um so die spätere Bindung  
25 des Katalysatormaterials an die Membran zu verstärken. Es  
können konventionelle, aus der Siebdrucktechnik bekannte  
Binder eingesetzt werden, soweit diese hydrophobe  
Lösungsmittel enthalten. Ferner sind die Binder so zu  
wählen, daß die im Binder vorhandenen Lösungsmittel bei  
30 den Verarbeitungstemperaturen verdampfen. Die Verdampfung  
sollte also insbesondere unterhalb von 140°C einsetzen.

Ein Beispiel für einen zusätzlichen Binder stellt PHE dar. Hierbei handelt es sich um Phthalsäure bis-(2-ethylhexylester). Polyvinylbuteral (PVB) oder Ethylcellulose sind weitere Beispiele für zusätzliche  
5 Binder.

Es ist ferner zweckmäßig, der Paste einen Plastifizierer hinzuzugeben. Hierdurch werden spätere Rißbildungen vermieden. An den Plastifizierer sind die vorgenannten  
10 Anforderungen zu stellen. Der Plastifizierer darf also keine polaren Lösungsmittel enthalten. Ferner müssen Lösungsmittel bei den Betriebstemperaturen verdampfen.

Ölsäure oder Phtalsäure-bis-(2-ethyl-hexylester (PHE)  
15 sind Beispiele für geeignete Plastifizierer.

#### Ausführungsbeispiel:

20 Feststoff Pt/Kohle wird mit 5 Vol.-% Nafion-Lösung der Fa. DuPont oder Fa. Fluka 1:2 Pt/Kohle:Nafion-Lösung unter Rühren vermischt, so daß die Masse homogen benetzt wird. Ein anschließender Trocknungsprozeß bei 80°C führt zu einer gleichmäßigen Umhüllung des Feststoffs mit dem  
25 Polymer. Diese Masse (0,77g) wird dann grob pulverisiert und mit (2,6g von) einem Lösungsmittelgemisch (Dünnschicht Verdünner 8470 der Fa. DuPont mit oder ohne 0,1 Gew.-% Binder) versetzt. Einige Tropfen (0,05g) Ölsäure oder PHE werden hinzugegeben, und die ganze Masse  
30 wird auf einem Dreiwälzenstuhl homogenisiert. Während des Homogenisierungsvorganges wird zusätzlich etwas Lösungsmittel dazugegeben, bis eine streichfähige Paste entsteht. Dabei werden zuvor entstandene Agglomerate



mechanisch zerstört und eine einheitlich Korngröße erzielt.

5 Diese Paste wird durch Dickschichttechnik, in diesem Fall mit dem Siebdruck- oder dem Schablonendruck, auf die Polymer-Membran aufgetragen. Auf diese Weise können in einem Beschichtungsschritt 10-100  $\mu\text{m}$  Katalysatorschicht aufgetragen werden. Eine so beschichtete Membran-Elektroden-Einheit wird schließlich bei 50°C getrocknet  
10 und die Schicht, also die Elektrode bei 130°C unter Druck auf der Membran fixiert.

Durch die erreichte Formstabilität der Membran während der Herstellung des Verbundes kann der Herstellungsprozeß  
15 leicht in eine Serienfertigung umgesetzt werden.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen einer Membran mit  
aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die  
5 Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit  
den Schritten
  - a) Verarbeitung eines unpolaren Lösungsmittels, eines  
katalytisch aktiven Materials sowie einer  
10 Polymerlösung zu einer Paste,
    - b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine  
Polymer-Membran,
    - 15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste  
unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel  
entweichen und das katalytisch aktive Material auf  
der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch  
Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen  
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste  
25 ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei  
der der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
bei dem die auf die Membran schichtförmig  
aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei  
Temperaturen von 30 - 80°C getrocknet wird.

- 5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Paste in einer Dicke von 10-100  $\mu\text{m}$  auf die Membran aufgetragen wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Nafion® als Polymer eingesetzt wird.
- 10
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei Temperaturen von 100 °C bis 150 °C die aufgetragene Paste mit der Membran verpreßt wird.
- 15
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Platin als Katalysatormaterial verwendet wird.
- 20
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Lösungsmittel verwendet wird, welches überwiegend Terpeneol enthält.
- 25
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Paste aus 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 30 % Gewichtsanteilen Feststoff, 0 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Binder, 0 bis 30 5 %; vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Plastifizierer, Rest Lösungsmittel besteht.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
bei dem die Paste 60 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel  
enthält.

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf eine Polymer-Membran für Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

- 5 Erfindungsgemäß wird ein unpolares Lösungsmittel, katalytisch aktives Material, sowie eine Polymerlösung zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wird schichtförmig, insbesondere durch Siebdruck, auf die Membran aufgetragen. Anschließend wird die Paste getrocknet und  
10 unter Zufuhr von Wärme mit der Membran verpreßt.

- Durch das Vorsehen von unpolaren Lösungsmitteln werden Quellungen der Membran vermieden. Es ist daher möglich, mit wenigen Verarbeitungsschritten das gewünschte Produkt  
15 herzustellen. Durch Vorsehen der Siebdrucktechnik werden Materialverluste minimiert.

Insgesamt ist das Verfahren somit preiswert und einfach.

20

